

21-00-04 15:27

From:GORODISSKY &amp; PARTNERS

005-0076104

T-586 P.02/04 F-772

Любовь - 1/2 7/2004

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный  
комитет по делам  
изобретений  
и открытий СССР

# О П И САНИЕ

## ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

175651

ВСЕСОВЕЙСКАЯ  
ЛАГЕНТЮ-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА

Кл. 39c, 16

МПК с 08g

УДК 678.873 : 678.85  
(088.8)

Сост 7/2004

Заявленное от авт. свидетельства № —

Заявлено 07.1.1965 (№ 987106/28-5)

с присвоением заявки № —

Приоритет —

Опубликовано 09.X.1965. Бюллетень № 20

Дата опубликования описания 6.XII.1965

Авторы  
изобретения

В. В. Коршак, В. А. Сергеев и В. К. Шитиков

Заявитель

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ

Известен способ получения фосфорсодержащих полизифиров путем конденсации хлорангидридов или эфиров кислот фосфора с двухатомными фенолами, например с гидрохиноном или резорцином.

Предлагается при синтезе фосфорсодержащих полизифиров в качестве двухатомного феноила применить фенолфталеин.

Применение указанного бисфеноола позволяет получать фосфорсодержащие полизифиры, которые могут быть применены в качестве пропиточных составов, а также для получения термостойких материалов, получаемых после отверждения указанных полизифиров обычными методами, применяемыми для отверждения смол. Кроме того, применение фенолфталеина, имеющего лактонный цикл, для синтеза фосфорсодержащих полизифиров обуславливает склонность последних к реакциям уopolymerизации при термическом воздействии, приводящем к получению фосфорсодержащего вторичного полимера (кокса) с высоким выходом и с более высоким содержанием фосфора, чем у исходных полизифиров.

Получают предлагаемые фосфорсодержащие полизифиры поликонденсацией хлорокиси фосфора и фенолфталеина в присутствии растворителя и амина для связывания выделяю-

Подписано группой № 160

щегося хлористого водорода или путем полимерификации дифенилового эфира метилфосфиновой кислоты и трифенилfosфата фенолфталеином.

Пример 1. Конденсация фенолфталеина с хлорокисью фосфора (молярное соотношение 3:1). В трехгорлую колбу емкостью 1,5 л. снабженную капельной воронкой, меканической мешалкой и обратным холодильником, загружают 75,0 г (0,236 моль) фенолфталеина, 23,8 г сухого триэтитиамина и 500 мл сухого диоксида. Смесь перемешивают до полного растворения фенолфталеина (если необходимо, реакционную смесь слегка подогревают). После этого к реакционной массе прибавляют раствор 12,0 г (0,0786 моль) хлорокиси фосфора в 200 мл сухого диоксида. Смесь выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1,5 час и оставляют на ночь. Выпавший осадок соликисиевого триэтитиамина отфильтровывают, из фильтрата отгоняют диоксид в вакууме водоструйного насоса. Получают белый объемный порошок, растворимый в ацетоне, спирте и диоксане. Выход 78,0 г (97,2% стеоретического).

Температура кипения по Уббелонде 82—83°. Продукт имеет следующий элементарный состав:

BEST AVAILABLE COPY

21-09-04 16:27

From:GORODISSKY &amp; PARTNERS

086-0376104

T-956 P.09/04 F-772

175661

3

Найдено, %: С 70,36; 70,42; Н 4,58; 4,63;  
Р 2,99, 3,04.

Число гидроксильных групп, определенных по Берлею, найдено равным 2,9%. При стоянии на воздухе в течение пяти дней при комнатной температуре вес продукта практически не изменяется. Полученный продукт при 180°C отверждается в присутствии 8—10% уротропина в течение 2—2,5 час. Процент экстрагируемых ацетоном (при кипении в течение 3 час) из отверженного образца составляет 40,6%. После экстракции содержание фосфора в полученным продукте 3,19%.

При термообработке отверженного и экстрагированного продукта в муфельной печи до 900°C образуется вторичный полимер (кокс), содержащий 4,3% фосфора и 84,91% углерода.

**Пример 2.** Конденсация фенолфталеина с дифениловым эфиром метилфосфиновой кислоты (молярное соотношение 2 : 1). В поликонденсационную пробирку, снабженную ходильником Либиха и водом для азота, загружают 10,0 г (0,0403 моль) дифенилового эфира метилфосфиновой кислоты и 25,6 г (0,0806 моль) фенолфталеина. Нагревают при 260°C в течение 1,5 час, затем в вакууме водоструйного насоса (30 мм рт. ст.) при 200°C в течение 6 час. В процессе полимеризации отгоняется фенол. Выход продукта 27,43 г (97,9% от теоретического). Продукт растворяется в ацетоне, диметилформамиде, частично растворяется в спирте.

Найдено, %: С 70, 61 и 70, 89; Н 4,49 и 3,89; Р 3,77 и 4,47.

Вычислено, %: С 70,48; Н 4,15; Р 4,44.

C11H15PO3

Температура каплепадения 131—132°.

**Пример 3.** Конденсация фенолфталеина с дифениловым эфиром метилфосфиновой кислоты (молярное соотношение 1 : 1). В поликонденсационную пробирку, снабженную ходильником Либиха и водом для азота, загружают 12,8 г (0,0403 моль) фенолфталеина и 10,0 г (0,0403 моль) дифенилового эфира метилфосфиновой кислоты. Реакционную смесь нагревают при 240°C в течение часа и затем в вакууме водоструйного насоса (20 мм рт. ст.) в течение 6 час при 220°C. В процессе полимеризации отгоняется фенол. Часть продукта прогревают еще раз в вакууме масляного насоса (5—6 мм рт. ст.) при 220°C в течение 3 час. Вязкость 3%-ных растворов полученных полимеров: до прогрева  $\eta_{sp}/c = 0,10$ , после прогрева  $\eta_{sp}/c = 0,11$ .

Прогретый в вакууме (5—6 мм рт. ст.) продукт пересаживают из раствора ацетона в петролейный эфир. Температура каплепадения пересаженного продукта 143—151°C.

Найдено, % С 68,08 и 68,20; Н 4,55 и 4,68; Р 6,21 и 6,19.

4

Вычислено, %: С 66,67; Н 3,96; Р 8,20.

C11H15PO3

**Пример 4.** Конденсация фенолфталеина с трифенилфосфатом (молярное соотношение 2 : 1). В поликонденсационную пробирку загружают 15 г (0,0472 моль) фенолфталеина и 5 г (0,023 моль) трифенилфосфата. Реакционную смесь нагревают в токе азота при 270—280°C в течение 3 час и затем в вакууме водоструйного насоса (30 мм рт. ст.) при 220—230°C в течение 6 час. В процессе полимеризации из реакционной массы отгоняется фенол. Выход продукта 14,04 г (89,6% от теоретического). Продукт растворяется в ацетоне, спирте и диоксане. Температура каплепадения по Уббеллоиде 131—132°.

Найдено, %: С 72,82; Н 4,19; Р 1,79.

Продукт отверждается в присутствии 18,6 вес. % уротропина при 180°C в течение 1 час 20 мин. Процент экстрагируемых ацетоном (при кипении в течение 3 час) из отверженного образца составляет 45,0%. После экстракции в полученным продукте содержится соответственно 0,9; 74,45 и 5,86% фосфора, углерода и водорода. При термообработке отверженного и экстрагированного продукта в муфельной печи до 900°C в атмосфере азота образуется вторичный полимер (кокс) с выходом 63,6%, содержащий 77,28% углерода, 1,84% водорода и 1,79% фосфора и выделяются жидкие (22,6%) и газообразные (20,17 мл/г навески) продукты.

**Пример 5.** Конденсация фенолфталеина с трифенилфосфатом (молярное соотношение 3 : 1). В поликонденсационную пробирку загружают 29,3 г (0,0921 моль) фенолфталеина и 10,0 г (0,0307 моль) трифенилфосфата. Реакционную смесь нагревают в токе азота при 270—280°C в течение 2 час и в вакууме водоструйного насоса (55 мм рт. ст.) при 230—240°C в течение 6 час. В процессе полимеризации из реакционной массы отгоняется фенол. Полученный продукт имеет температуру каплепадения по Уббеллоиде 136—137°.

Состав продукта, в %: С 70,57; Н 4,20; Р 4,92. Продукт отверждается в присутствии 30 вес. % уротропина при 180°C в течение 3 час. Процент экстрагируемых ацетоном (при кипении в течение 3 час) из отверженного образца составляет 17,0%. Элементарный состав продукта после экстракции, в %: С 66,91; Н 4,54; Р 3,85.

При термообработке отверженного и экстрагированного продукта в муфельной печи до 900°C в атмосфере азота образуется вторичный полимер (кокс) с выходом 59,5%, содержащий 75,22% углерода, 1,59% водорода и 5,47% фосфора и выделяются жидкие (21,5%) и газообразные (221,2 мл/г навески) продукты.

BEST AVAILABLE COPY

175651

5

## Предмет изобретения

Способ получения фосфорсодержащих полизифиров путем конденсации хлоралгидридов или эфиров кислот фосфора с двухатомными

5

6

фенолами, отличающийся тем, что, с целью расширения ассортимента термостойких фосфорсодержащих полимеров, в качестве двухатомного фенола применяют фенолфталеин.

Составитель Л. Чурсина

Редактор Н. П. Беляевская

Текст Т. П. Курильо

Корректор Г. П. Зимина

Знак 3:92/11 Тираж 873 Формат бум. 60×90<sup>1/4</sup> Объем 0,24 лл. л. Цена 5 коп.  
ЦНИИПТИ Государственного комитета по делам изобретений и открытий СССР  
Москва, Центр. пр. Серпухов. д. 4

Типография, пр. Сапунова, 2

BEST AVAILABLE COPY